

SAM  
#3  
2-23-01

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Hiroshi SUMIDA et al.

Serial No. ~~(unknown)~~

Filed herewith

09/752781

1-3-01



MANGANESE DIOXIDE FOR LITHIUM  
PRIMARY BATTERY AND PROCESS  
FOR PRODUCING THE SAME

**CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a certified copy of applicants' corresponding patent application filed in Japan on February 25, 2000, under No. 2000-48802.

Applicants herewith claim the benefit of the priority filing date of the above-identified application for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By

*Benoit Castel*

Benoit Castel  
Attorney for Applicants  
Customer No. 000466  
Registration No. 35,041  
745 South 23rd Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone: 703/521-2297

January 3, 2001



日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 2月25日

出願番号

Application Number:

特願 2000-048802

出 願 人

**Applicant (s):**

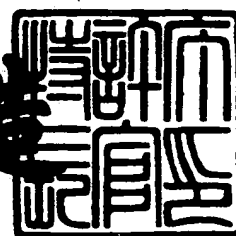
三井金属鉱業株式会社

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

# 及川耕造



出証番号 出証特 2000-3089237

【書類名】 特許願

【整理番号】 M9859

【提出日】 平成12年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 4/50

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 8 0 - 1

    【氏名】 隅田 洋

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県竹原市竹原町 2 6 2 8 - 4

    【氏名】 榎本 精照

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県竹原市港町 1 - 8 - 2

    【氏名】 佐藤 雅樹

【特許出願人】

    【識別番号】 000006183

    【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076532

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 羽鳥 修

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013398

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9716025

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム一次電池用二酸化マンガン及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解法による電解後、水酸化ナトリウム中和を行って得られた電解二酸化マンガンであって、ナトリウムを 0.05～0.2 重量%含有することを特徴とするリチウム一次電池用二酸化マンガン。

【請求項 2】 リンを 0.5～2.0 重量%含有する請求項 1 に記載のリチウム一次電池用二酸化マンガン。

【請求項 3】 電解法による電解によって得られた電解二酸化マンガンに対し、二酸化マンガン 1 k g 当たり水酸化ナトリウム 2.0～5.0 g の水溶液を用いて中和処理した後、加熱処理し、ナトリウム含有量を 0.05～0.2 重量%とすることを特徴とするリチウム一次電池用二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 4】 上記電解によって得られた二酸化マンガンがリンを 0.5～2.0 重量%含有する請求項 3 に記載のリチウム一次電池用二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 に記載の二酸化マンガンを正極活物質として用いたリチウム一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム一次電池用二酸化マンガン及びその製造方法に関し、詳しくはリチウム又はリチウム合金を負極活物質とするリチウム一次電池の正極活物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リチウム又はリチウム合金を負極活物質とするリチウム一次電池の正極活物質としては二酸化マンガン、フッ化炭素等が代表的なものとして知られており、これらは既に実用化されている。

【0003】

このような正極活物質の中で二酸化マンガンは、安価、豊富であることから正極活物質として賞用されている。

【0004】

二酸化マンガンを正極活物質として用いる場合、電解二酸化マンガンを熱処理、例えば特公昭57-4064号公報に示されるように、350～430℃で熱処理した上で使用するのが一般的である。

【0005】

また、熱処理する電解二酸化マンガンとしては、アンモニア中和品が用いられる。電解二酸化マンガン自体はマンガン電池、アルカリマンガン電池用の正極材料として使用され、マンガン電池用にはアンモニア中和した二酸化マンガン、アルカリマンガン乾電池用にはナトリウム中和品が用いられる。ナトリウム中和した電解二酸化マンガンは熱処理したものは、ナトリウムが0.3～0.5重量%程度含まれている。このナトリウムを含んだ二酸化マンガンはリチウム一次電池に使用した場合、リチウム一次電池の放電性能が著しく低下する。これは、二酸化マンガン中のナトリウムが負極のリチウムを汚染し、電極反応を妨害するためである。

【0006】

このため、焼成時に、水分と共にアンモニアが揮散するアンモニア中和が採用されている。しかし、アンモニア中和においては、アンモニア揮散時に、刺激臭を発するという作業環境性の悪化が指摘されている。また、アンモニア中和工程を持っていない場合、既存の製造工程をリチウム一次電池用二酸化マンガンの製造にそのまま適用できないという問題がある。

【0007】

さらに、アンモニア中和した二酸化マンガンは、熱処理によってBET比表面積の低下が著しいため、リチウム一次電池用に用いた場合に、低温特性や保存特性が低下するという問題がある。

【0008】

本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、作業環境性等を改善させると共に、ナトリウム溶出量を減少させ、また電池の低

温特性や保存特性を向上させたりリチウム一次電池用二酸化マンガンを製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究を行ったところ、電解法で得られた電解二酸化マンガンをナトリウム中和する際、ナトリウム含有量を一定範囲量とすることによって、上記目的が達成し得ることを知見した。

【0010】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、電解法による電解後、水酸化ナトリウム中和を行って得られた電解二酸化マンガんであって、ナトリウムを0.05～0.2重量%含有することを特徴とするリチウム一次電池用二酸化マンガンを提供するものである。

【0011】

また、本発明は、本発明のリチウム一次電池用二酸化マンガンの好ましい製造方法として、電解法による電解によって得られた電解二酸化マンガに対し、二酸化マンガ1kg当たり水酸化ナトリウム2.0～5.0gの水溶液を用いて中和処理した後、加熱処理し、ナトリウム含有量を0.05～0.2重量%とすることを特徴とするリチウム一次電池用二酸化マンガンの製造方法を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のリチウム一次電池用二酸化マンガンは、電解法による電解によって得られた電解二酸化マンガである。上述のように、電解二酸化マンガは、安価、かつ豊富であるという利点がある。

【0013】

この電解二酸化マンガ中のナトリウム含有量は0.05～0.2%重量である。ナトリウム含有量が0.2重量%を超えた場合には、リチウム一次電池の正極活物質とした時に、ナトリウムがリチウムと置換析出して電池の保存特性が低

下する。また、ナトリウム含有量が 0.05 重量%未満では、脱酸が充分なされず、保存特性が低下する。

【0014】

本発明の二酸化マンガンのナトリウム溶出量が 20 g / l 以下であることが望ましい。ナトリウムの溶出量が 20 g / l を超えると、上記のようにナトリウムがリチウムと置換析出して電池の保存特性が低下する。

【0015】

本発明のナトリウム中和した二酸化マンガンは、アンモニア中和した二酸化マンガンに比較して、熱処理時の BET 比表面積の低下が少ないという利点がある。430℃、4 時間熱処理した場合に、アンモニア中和した二酸化マンガンは、BET 比表面積が 50 m<sup>2</sup> / g から 20 m<sup>2</sup> / g に低下するが、ナトリウム中和した二酸化マンガンは、BET 比表面積が 50 m<sup>2</sup> / g から 30 m<sup>2</sup> / g の低下に止まる。このことは、同一の BET 比表面積が必要であるならば、ナトリウム中和した二酸化マンガンのほうが、より高温で熱処理が可能であることを意味し、電池の低温特性や保存特性を向上させることができる。

【0016】

次に、本発明の製造方法について説明する。

本発明では、電解法に電解によって二酸化マンガンを得る。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン水溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陽極に二酸化マンガンを電解、析出させる。次に、電解、析出した電解二酸化マンガンを陽極から剥離し、粉碎した後、中和する。特に、特公平 6-1698 号公報に報告されているような、リンを 0.05~2.0 重量%含有する二酸化マンガンを用いるとさらに好ましい。

【0017】

中和は、水酸化ナトリウム溶液を用いて、ナトリウム（ソーダ）中和を行う。水酸化ナトリウムが二酸化マンガン 1 kg あたり 2.0~5.0 g に相当する水溶液中で中和することで二酸化マンガン中のナトリウム量を調整する。水酸化ナトリウム溶液の濃度は、通常 100~150 g / l である。ここでは、中和剤とし



て、水酸化ナトリウムを用いたが、ナトリウム換算で同等の炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムを用いてもよい。

【0018】

ナトリウム中和された電解二酸化マンガンは、水洗、乾燥した後、熱処理を行う。このようにして、ナトリウムを0.05～0.2重量%含有する上記したリチウム一次電池用電解二酸化マンガンが得られる。

【0019】

【実施例】

以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

【0020】

〔実施例1～2及び比較例1～3〕

電解法により得られた電解二酸化マンガンにはリンを0.25重量%含有するものを用い、この電解二酸化マンガンに対し、水酸化ナトリウムの濃度が表1の割合になるように添加し、中和処理を行った。続いて濾過、乾燥の後、430℃で4時間加熱処理を行い、二酸化マンガンを調製した。得られた二酸化マンガンのナトリウム含有量を表1に示す。また、比較例3として従来のアンモニア中和品も作成した。

【0021】

上記で得られた二酸化マンガン为正極活物質として、CR123A型電池を作成した。電解液としては、プロピレンカーボネート及び1,2-ジメトキシエタンの1:1混合溶液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 溶解したものを用いた。負極材としては、リチウム電極を用いた。

【0022】

これらの電池を用いて、電流900mAで3秒放電し、27秒休止するというサイクルを繰り返した時の放電特性及び負極リチウムの変色の有無を表1にまとめた。

【0023】

また、ナトリウム中和した実施例1～2及び比較例1の二酸化マンガンについては、下記方法によって、JIS-pH、電導度、溶出Na、溶出 $\text{SO}_4$ を測定

した。結果を表1に示す。

【0024】

＜測定方法＞

(1) J I S - p H

J I S K 1407に準拠して行った。

(2) 電導度

市販の卓上電導度計を用いて行った。

(3) 溶出N a

I C P分析によって行った。

(4) 溶出S O<sub>4</sub>

I C P分析によって行った。

【0025】

【表1】

	二酸化マンガンを1kg 当たりのNaOH量 (g/kg)	Na含有量 (重量%)	放電 サイクル・	負極リチウム の変色	熱処理時 の臭気	製品Na (%)	JIS- pH	電導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	溶出Na ( $\text{mg}/\text{L}$ )	溶出 $\text{SO}_4$ ( $\text{mg}/\text{L}$ )
実 施 例	1	3.0	101	なし	なし	0.1	2.4	100	10	35
	2	5.0	100	なし	なし	0.2	3.4	50	12	12
比	1	10.0	54	あり	なし	0.5	4.8	150	25	8
較	2	-	46	なし	なし	-	-	-	-	-
例	3	アンモニア中和品	100	なし	あり	-	-	-	-	-

\* アンモニア中和品を100とした時の指数。

## 【 0 0 2 6 】

表 1 の結果から、実施例 1 ～ 2 は、比較例 3 の従来品と同等の性能を有していることが判る。なお、通常の水酸化ナトリウム中和品である比較例 1 及び中和工程で中和剤を含ませなかった比較例 2 ではサイクル特性に劣る。また、従来品である比較例 3 では、熱処理時アンモニア臭を発生した。また、水酸化ナトリウム中和した二酸化マンガンである実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 の対比では、実施例 1 ～ 2 は比較例 1 に比して、溶出 Na が少ない。

## 【 0 0 2 7 】

## 〔試験例〕

実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 と同様にして得られた二酸化マンガンの水酸化ナトリウム含有量に対する J I S - p H、電導度、溶出 Na、溶出  $\text{SO}_4$  の関係を図 1 ～ 4 にそれぞれ示す。図 1 ～ 4 から、二酸化マンガンの水酸化ナトリウム含有量が低下するに伴って、J I S - p H、溶出 Na は低下し、溶出  $\text{SO}_4$  は増加することが判る。

## 【 0 0 2 8 】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリチウム一次電池用二酸化マンガンは、作業環境性等を改善させると共に、水酸化ナトリウム溶出量を減少させ、また電池の低温特性や保存特性を向上させることができる。また、本発明の製造方法によって、上記二酸化マンガンが良好な作業性をもって、工業的規模で、しかも簡便に得られる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は、二酸化マンガンの水酸化ナトリウム含有量に対する J I S - p H の関係を示すグラフ。

## 【図 2】

図 2 は、二酸化マンガンの水酸化ナトリウム含有量に対する電導度の関係を示すグラフ。

## 【図 3】

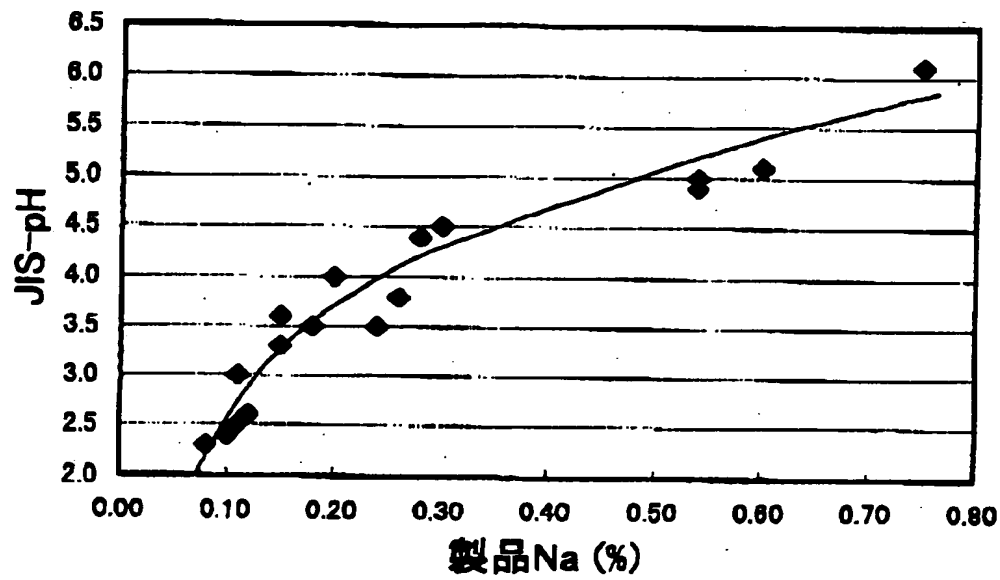
図 3 は、二酸化マンガンのナトリウム含有量に対する溶出  $\text{Na}$  の関係を示すグラフ。

【図 4】

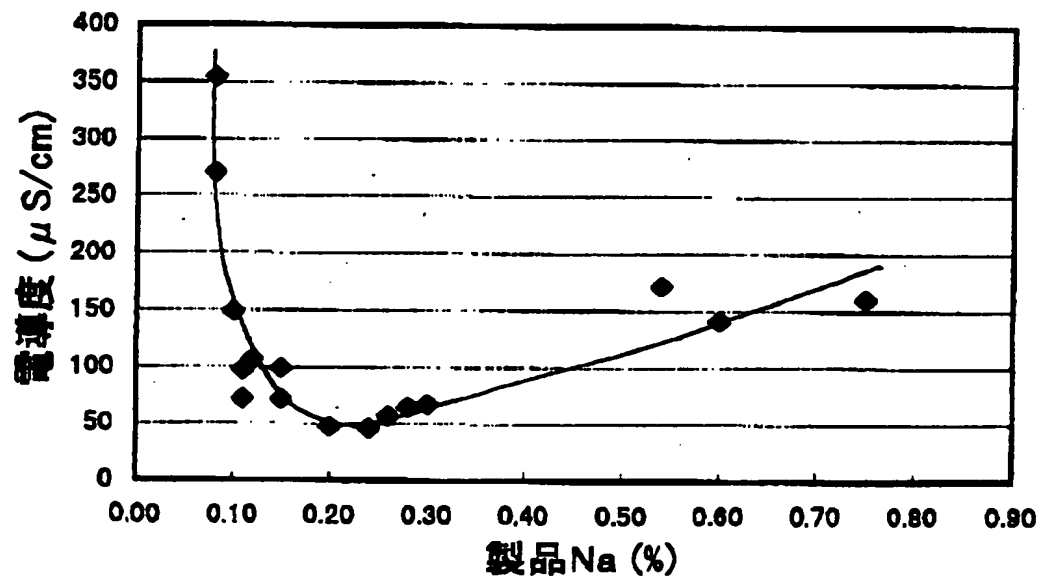
図 4 は、二酸化マンガンのナトリウム含有量に対する溶出  $\text{SO}_4$  の関係を示すグラフ。

【書類名】 図面

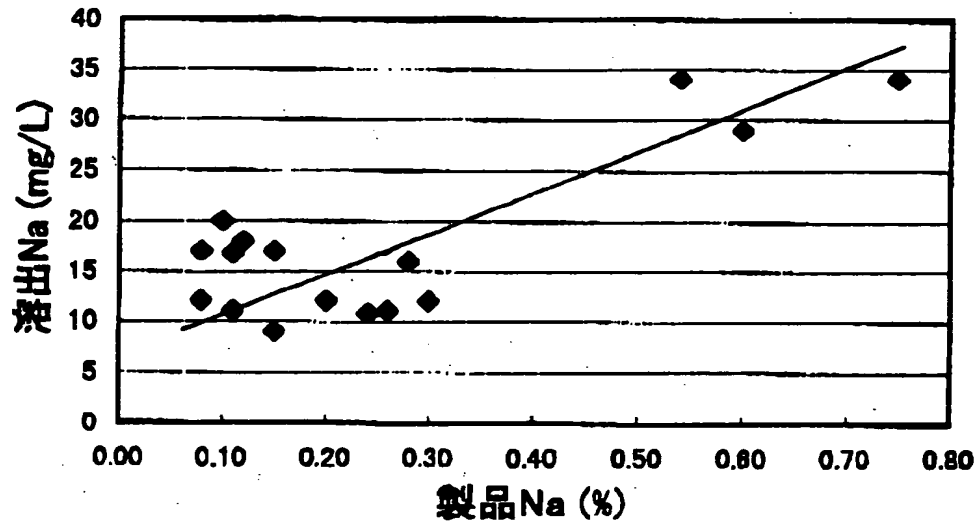
【図 1】



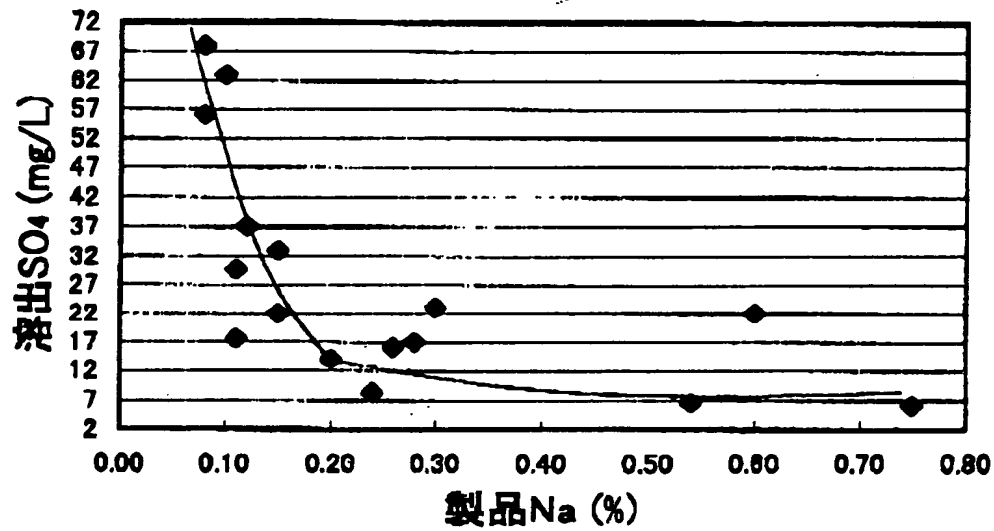
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 作業環境性等を改善させると共に、ナトリウム溶出量を減少させ、また電池の低温特性や保存特性を向上させたりチウム一次電池用二酸化マンガン及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 電解法による電解後、水酸化ナトリウム中和を行って得られた電解二酸化マンガンであって、ナトリウムを0.05～0.2重量%含有することを特徴とするリチウム一次電池用二酸化マンガン。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日	1999年 1月12日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名	三井金属鉱業株式会社